

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 353 513

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 77 16489

(54) Procédé d'épuration de l'acide adipique.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). C 07 C 55/14, 51/42.

(22) Date de dépôt 31 mai 1977, à 15 h 3 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne
le 1er juin 1976, n. P 26 24 472.4 au nom de la demanderesse.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 52 du 30-12-1977.

(71) Déposant : Société dite : BASF AKTIENGESELLSCHAFT, résidant en République
Fédérale d'Allemagne.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Office Blétry.

D

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention - 75732 PARIS CEDEX 15

La présente invention concerne un procédé d'épuration de l'acide adipique obtenu à partir des eaux de lavage acides provenant de l'oxydation de la cyclohexanone, par un traitement de ces eaux à l'acide nitrique ; on traite à nouveau l'acide adipique avec de l'acide nitrique à température élevée, on sépare l'acide adipique par cristallisation et on le recristallise dans l'eau.

Lors de l'oxydation par l'air du cyclohexane en cyclohexanol et cyclohexanone, on obtient comme produit secondaire des eaux de lavage acides contenant 30 à 40 % d'acides carboxyliques tels que l'acide adipique, l'acide hydroxycaproïque et d'autres composants non identifiés. Ces eaux de lavage sont généralement brûlées ou soumises à l'épuration biologique. Pour recueillir l'acide adipique contenu dans les eaux de lavage acides, on réalise un traitement à l'acide nitrique, tel que décrit dans la demande de brevet allemand DAS 11 83 489. L'acide adipique ainsi obtenu peut être utilisé pour la préparation de produits intermédiaires tels que le dinitrile adipique, mais non pour la préparation d'adipate d'hexaméthylènediammonium, étant donné que, par sa teneur en composés non connus jusqu'à présent, la pureté nécessaire pour la préparation de polyamides, en particulier la qualité exigée de la couleur, n'est pas atteinte.

Par le brevet R.P.A. 868 901, on sait qu'on peut traiter l'acide adipique obtenu par oxydation à l'air du cyclohexane tout d'abord en le lavant avec un liquide organique contenant de l'oxygène, dans lequel l'acide dicarboxylique est peu soluble, puis en le traitant sous pression avec de l'acide nitrique dilué à température élevée. Le procédé est industriellement onéreux, étant donné qu'il doit être réalisé sous pression élevée et qu'en 25 outre les solvants organiques utilisés doivent être récupérés et épurés. De toute manière, l'acide adipique obtenue ne répond pas aux conditions exigées. La demande de brevet allemand DOS 30 11 191 décrit un procédé qui consiste à traiter une ou plusieurs fois l'acide adipique obtenu par oxydation à l'air du cyclohexane avec de l'acide nitrique et à le recristalliser dans de l'eau. Le procédé présente l'inconvénient d'une recristallisation dans de l'acide acétique avant le traitement avec l'acide nitrique. De plus, la qualité de l'acide adipique obtenu n'est 35 pas satisfaisante. Par ailleurs, on sait par le brevet E.U.A.

35 51 300 qu'on traite au charbon actif l'acide adipique, préparé
d'une autre manière ; on peut, si on le désire, effectuer un
traitement préalable avec de faibles quantités de composés oxy-
dants. Un tel traitement n'est cependant pas efficace pour l'a-
5 cide adipique contenant beaucoup d'impuretés qui provient des
eaux de lavages acides.

Le problème technique posé était donc l'épuration de l'acide
adipique contenant de nombreuses impuretés, récupéré dans les
eaux de lavage acides provenant de l'oxydation de la cyclohexano-
10 ne, de telle sorte que ledit acide convienne pour la préparation
de polyamides pour fibres et qu'il réponde en particulier aux exi-
gences relatives à l'indice ultra-violet et à l'indice de couleur.

On a maintenant trouvé un procédé avantageux d'épuration
de l'acide adipique obtenu à partir des eaux de lavage acides
15 provenant de l'oxydation du cyclohexane, par un traitement de
ces eaux à l'acide nitrique, procédé suivant lequel on traite à
nouveau l'acide adipique avec de l'acide nitrique à température
élevée, on sépare l'acide par cristallisation et on le recristal-
lise dans l'eau, ce procédé étant caractérisé en ce que le second
20 traitement à l'acide nitrique est réalisé avec de l'acide nitrique
à 40 à 65 % en poids, en présence de catalyseurs d'oxydation, à
des températures de 100 à 140°C et en ce qu'avant ou après ce
second traitement à l'acide nitrique, l'acide adipique est traité
en solution aqueuse et à température élevée avec du charbon actif
25 de manière connue en soi.

Le nouveau procédé présente l'avantage de ne pas nécessiter
l'emploi de solvants, qu'il faut épurer en suite. Un autre avan-
tage est sa réalisation simple et industriellement économique et
le fait qu'il fournit de l'acide adipique satisfaisant aux indices
30 ultra-violet de couleur exigés.

On ne pouvait nullement prévoir qu'une combinaison de procé-
dés d'épuration, à savoir le traitement avec l'acide nitrique et
le traitement au charbon actif, conduirait à un résultat positif,
étant donné que chacun des traitements réalisés séparément ne donne
35 pas les résultats désirés. Même la combinaison des procédés,
lorsqu'on emploie H_2O_2 ou $KMnO_4$ à la place de HNO_3 , ne permet pas
d'obtenir de l'acide adipique suffisamment pur.

Comme produit de départ, on utilise de l'acide adipique
obtenu à partir des eaux de lavage acides provenant de l'oxyda-

tion de la cyclohexanone, par un traitement de ces eaux à l'acide nitrique. Un mode d'obtention convenable de l'acide adipique de départ est par exemple décrit dans la demande de brevet allemand DAS 11 83 489. L'acide adipique utilisé présente en général un indice ultra-violet de 1000 à 2000 (somme des extinctions à 266, 288 et 295 μm) et un indice de couleur APHA de 100 à 200, mesuré en solution aqueuse ammoniacale.

5 L'essence même de l'invention est une combinaison de procédés d'épuration qui est caractérisée par un traitement à l'acide nitrique concentré, une recristallisation et un traitement ou charbon actif.

Pour le traitement à l'acide nitrique, on dissout l'acide adipique brut à épurer dans de l'acide nitrique de 40 à 65 % en poids. On utilise de préférence 0,5 à 3 parties en poids d'acide 10 nitrique par partie d'acide adipique. Le traitement est réalisé à des températures comprises entre 110 et 140°C, avantageusement entre 110 et 130°C. La réaction est en plus réalisée en présence de catalyseurs d'oxydation. Les métaux catalyseurs préférés sont 15 le vanadium et/ou le cuivre, utilisés sous forme de sels solubles nitrique par partie d'acide adipique. Le traitement est réalisé à des températures comprises entre 110 et 140°C, avantageusement entre 110 et 130°C. La réaction est en plus réalisée en présence de catalyseurs d'oxydation. Les métaux catalyseurs préférés sont le vanadium et/ou le cuivre, utilisés sous forme de sels solubles 20 tels que les nitrates ou les vanadates. On a obtenu des résultats particulièrement bons avec le vanadate d'ammonium. On utilise les catalyseurs d'oxydation avantageusement à raison de 0,1 à 1 % en poids, en particulier de 0,2 à 0,8 % en poids, par rapport à l'acide adipique mise en oeuvre. En général, on effectue le traitement à l'acide nitrique pendant 1 à 5 heures.

Après refroidissement, par exemple à des températures inférieures à 40°C, l'acide adipique se sépare du mélange réactionnel sous forme cristalline et on le libère de la solution-mère par les 25 procédés courants, tels que filtrage ou décantation. On lave avantageusement les cristaux à l'eau. Puis on recristallise dans l'eau l'acide adipique ainsi obtenu. Il est avantageux de recristalliser une seconde fois.

La solution-mère provenant du traitement à l'acide nitrique peut éventuellement être utilisée à nouveau pour la charge suivante, après concentration.

La deuxième caractéristique de la méthode d'épuration combinée est le traitement de l'acide adipique en solution aqueuse au charbon actif, à température élevée (par exemple 50 à 90°C), de manière connue en soi. On utilise de préférence une solution

aqueuse à 25 à 40 % en poids. La solution est avantagusement traitée avec du charbon actif, par exemple du charbon actif dépendant à l'acide sulfurique. Par rapport à la quantité d'acide adipique mise en oeuvre, on utilise de préférence 0,5 à 2 % en poids de charbon actif. La durée du traitement est généralement de 1 à 4 heures. Au lieu de réaliser le traitement en discontinu on peut également le réaliser en continu, par exemple en faisant passer la solution aqueuse d'acide adipique sur une couche de charbon actif. Après le traitement, si le charbon actif est dissous dans la solution aqueuse, on l'élimine de la manière habituelle, par exemple par filtration ou décantation, et on sépare l'acide adipique sous forme cristalline de la solution aqueuse par refroidissement. Les eaux-mères résiduelles peuvent être réutilisées avec la charge suivante à traiter.

Le traitement du charbon actif peut être réalisé avant ou après le traitement à l'acide nitrique ; on a constaté qu'il est avantageux de traiter l'acide adipique tout d'abord à l'acide nitrique, puis au charbon actif.

L'acide adipique épuré selon le procédé de l'invention répond aux exigences concernant l'indice de couleur et l'indice UV, et convient pour la préparation de l'adipate d'hexaméthylénediammonium, qui est lui-même transformable en polyamides.

Les exemples suivants illustrent le procédé selon l'invention. Les parties en poids indiquées sont aux parties en volume comme le kilogramme au litre.

Exemple comparatif 1

On recristallise à deux reprises dans l'eau 1 partie en poids d'acide adipique brut provenant de l'oxydation à l'acide nitrique d'eau acide et on la lave ensuite avec 1 partie d'eau. Après séchage, on détermine l'indice UV (1500) et l'indice Apha (150).

Exemple comparatif 2

On fait bouillir à reflux (120°C) 1 partie en poids d'acide adipique brut avec 1 partie en poids de HNO_3 (à 60 %) et 0,005 partie en poids de vanadate d'ammonium pendant 2 heures et demie, on cristallise par refroidissement à 40°C, on essore par aspiration, on lave avec 1 partie d'eau et on recristallise ensuite deux fois avec chaque fois 1 partie d'eau. Après essorage par aspiration et séchage, on détermine l'indice UV (166) et l'indice

APHA (13).

Exemple comparatif 3.

On recristallise 1 partie en poids d'acide adipique brut une fois dans l'eau et on la lave avec 1 partie d'eau. On agite 5 pendant 3 heures environ à 75°C une solution aqueuse à 30 % de cet acide adipique ainsi pré-épuré, avec 0,01 partie de charbon actif pulvérisé, décendré par traitement à H₂SO₄. Après filtration éliminant le charbon, on fait cristalliser l'acide adipique par refroidissement, on le lave avec 1 partie d'eau, on le sèche 10 et on détermine ensuite son indice UV (129) et son indice APHA (4).

Exemple 1

On fait bouillir (à 120°C) à reflux pendant 2 heures et demi 1 partie en poids d'acide adipique brut avec une partie en 15 poids de HNO₃ (à 60 %) et 0,005 partie en poids de vanadate d'ammonium, on fait cristalliser l'acide par refroidissement à 40°C, on l'essore par aspiration, on le lave avec 1 partie d'eau, on le recristallise dans 1 partie d'eau et on l'essore par aspiration. On prépare une solution aqueuse à 30 % de cet acide, que 20 l'on agite pendant 3 heures à 75°C avec 0,01 partie de charbon actif pulvérisé, décendré par traitement à H₂SO₄. Après filtration éliminant le charbon, on fait cristalliser l'acide adipique par refroidissement, on le lave avec 1 partie d'eau, on le sèche puis on détermine son indice UV (25) et son indice APHA (2).

REVENDICATIONS

1. Procédé d'épuration de l'acide adipique obtenu à partir des eaux de lavage acides provenant de l'oxydation de la cyclohexanone, par traitement à l'acide nitrique, procédé suivant lequel on traite à nouveau l'acide adipique avec de l'acide nitrique à température élevée, on sépare l'acide adipique par cristallisation et on le recristallise dans l'eau, caractérisé par le fait que l'on réalise le second traitement avec de l'acide nitrique à 40 à 65 % en poids, en présence de catalyseurs d'oxydation, à des températures de 100 à 140°C et qu'avant ou après le second traitement avec l'acide nitrique, on traite l'acide adipique en solution aqueuse, à température élevée, avec du charbon actif de manière connue en soi.
5
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on utilise pour 1 partie en poids d'acide adipique 0,5 à 3 parties en poids d'acide nitrique.
15
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait qu'on utilise 0,1 à 1 % en poids de catalyseur d'oxydation par rapport à l'acide adipique.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait qu'on utilise du vanadate d'ammonium comme catalyseur d'oxydation.
20
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait qu'on utilise du charbon actif dont les cendres sont éliminées avec de l'acide sulfurique.
25
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait qu'on réalise le traitement au charbon actif à une température de 50 à 90°C.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait qu'on traite l'acide adipique tout d'abord 30 à l'acide nitrique, puis au charbon actif.

